

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-134218

(43)公開日 平成8年(1996)5月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 77/00	N T Z			

審査請求 有 請求項の数4 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平6-269853

(22)出願日 平成6年(1994)11月2日

(71)出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(72)発明者 内丸 祐子

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院

物質工学工業技術研究所内

(72)発明者 田中 正人

茨城県つくば市東1丁目1番 工業技術院

物質工学工業技術研究所内

(74)指定代理人 工業技術院物質工学工業技術研究所長

(54)【発明の名称】 含ケイ素高分子重合体の製造方法

(57)【要約】

【構成】 環構成元素がS i又はS iとCとから成り、かつS i上にフッ素原子を有しないS i-S i結合を環構造中に少なくとも1個有する四員環又は五員環の環状化合物を、その等モル以下の量のS i上にフッ素原子を少なくとも1個有する鎖状ジシラン類及びパラジウム錯体又は白金錯体の存在下に反応させて、主鎖構成元素がS i又はS iとCとから成り、かつ主鎖中にS i-S i結合を有する高分子量の含ケイ素高分子重合体を製造する方法である。

【効果】 フォトレジスト材料やプレセラミックス材料として、あるいは導電性材料用の素材などとして有用な、主鎖構成元素がS i又はS iとCとから成り、かつ主鎖中にS i-S i結合を有する含ケイ素高分子重合体を、効率よく工業的有利に製造することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 環構成元素がケイ素原子又はケイ素原子と炭素原子とから成り、かつケイ素原子に結合したフッ素原子を有しないSi-Si結合を環構造中に少なくとも1個有する四員環又は五員環の環状化合物を、

(B) この環状化合物に対し等モル以下の量の、ケイ素原子に結合したフッ素原子を少なくとも1個有する鎖状ジシラン類及び(C)パラジウム錯体又は白金錯体の存在下に反応させることを特徴とする、主鎖構成元素がケイ素原子又はケイ素原子と炭素原子とから成り、かつ主鎖中にSi-Si結合を有する高分子量の含ケイ素高分子重合体の製造方法。

【請求項2】 (B) 成分の鎖状ジシラン類を、(A) 成分の環状化合物1モルに対し、0.001~0.5モルの割合で用いる請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 (C) 成分のパラジウム錯体又は白金錯体を、(A) 成分の環状化合物1モルに対し0.0001~0.5モルの割合で用いる請求項1又は2記載の製造方法。

【請求項4】 反応温度が0~200℃である請求項1、2又は3記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は含ケイ素高分子重合体の新規な製造方法に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明は、フォトレジスト材料やプレセラミックス材料として、あるいは導電性材料用の素材などとして有用な、主鎖構成元素がケイ素原子又はケイ素原子と炭素原子とから成り、かつ主鎖中にSi-Si結合を有する含ケイ素高分子重合体を、効率よく工業的有利に製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、主鎖構成元素がケイ素原子又はケイ素原子と炭素原子とから成り、かつ主鎖中にSi-Si結合を有する含ケイ素高分子重合体は、例えばフォトレジスト材料やプレセラミックス材料などとして注目されている。また、主鎖がケイ素原子のみ、あるいは炭素 π 電子系(例えばC=C結合)とケイ素原子のみで構成されている場合、ヨウ素、五フッ化アンチモン、三塩化鉄などのルイス酸をドーピングすることにより、導電性材料として用いることが知られている。

【0003】このような主鎖構成元素がケイ素原子又はケイ素原子と炭素原子とから成り、かつ主鎖中にSi-Si結合を有する含ケイ素高分子重合体は、これまでは α 、 ω -ビス(ハロシリル)化合物のウルツ型カップリング反応による方法により製造されていた。しかしながら、この方法においては、金属ナトリウムなどのアルカリ金属類を用いて脱ハロゲン化を行う必要があり、その結果アルカリ金属ハライドが副生し、しかも得られたポリマーは分子量分布が多分散であることが多く、工業的

には有利な方法とはいえない。

【0004】その他、Si-Si結合を環構造に有する環状化合物を、アルキルリチウム、シリルカリウム、アンモニウムフルオリドなどのアニオン性の開始剤の存在下に開環重合させる方法も知られている[「ジャーナル・オブ・ジ・アメリカン・ケミカル・ソサエティ(J. Am. Chem. Soc.)」第111巻、第7641ページ(1989年)、同第113巻、第1046ページ(1991年)、「マクロモレキュルズ(Macromolecules)」第27巻、第2360ページ(1994年)]。しかしながら、この方法においては、高分子量のポリマーを得るためには、反応温度を-50℃以下という低温に保持する必要がある、工業的に有利な方法とはいえない。

【0005】また、Si-Si結合を環構造に有する環状化合物を、遷移金属錯体の存在下に反応させて含ケイ素高分子重合体を製造する方法として、アセトニトリル中において、触媒量のトリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウムとトリフェニルホスフィンの存在下に、1, 1, 2, 2-テトラメチル-1, 2-ジシラシクロペンタンを反応させる方法[「ポリマー・プレプリント・ジャパン(Polymer Preprints, Japan)」第40巻、第355ページ(1991年)]、及び触媒量のテトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウムの存在下に、1, 2-ジフルオロ-1, 2-ジメチル-1, 2-ジシラシクロペンタンを100℃で反応させる方法[「ジャーナル・オブ・オルガノメタリック・ケミストリー(J. Organomet. Chem.)」第114巻、C19(1976年)]が知られているが、これらの方法は副生物を多量に生じたり、得られるポリマーの構造、分子量が不明確なため、実用上利用することはできない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、新規反応を利用してこのような従来技術が有する欠点を克服し、主鎖構成元素がケイ素原子又はケイ素原子と炭素原子とから成り、かつ主鎖中にSi-Si結合を有する含ケイ素高分子重合体を、効率よく工業的有利に製造する方法を提供することを目的としてなされたものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、含ケイ素高分子化合物の製造方法について鋭意研究を重ねた結果、環構造中にSi-Si結合を少なくとも1個有する特定構造の環状化合物を、所定の割合の特定の鎖状ジシラン類及び特定の金属錯体の存在下に反応させ、開環重合させることにより、その目的を達成しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

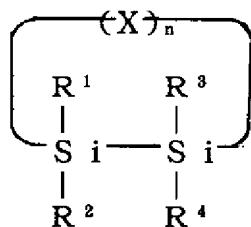
【0008】すなわち、本発明は、(A) 環構成元素がケイ素原子又はケイ素原子と炭素原子とから成り、かつケイ素原子に結合したフッ素原子を有しないSi-Si

結合を環構造中に少なくとも1個有する四員環又は五員環の環状化合物を、(B)この環状化合物1モルに対し等モル以下の量の、ケイ素原子に結合したフッ素原子を少なくとも1個有する鎖状ジシラン類及び(C)パラジウム錯体又は白金錯体の存在下に反応させることを特徴とする、主鎖構成元素がケイ素原子又はケイ素原子と炭素原子とから成り、かつ主鎖中にSi-Si結合を有する含ケイ素高分子重合体の製造方法を提供するものである。

【0009】本発明方法において、主原料として用いられる(A)成分の環状化合物は、環構成元素がケイ素原子又はケイ素原子と炭素原子とから成り、かつケイ素原子に結合したフッ素原子を有しないSi-Si結合を環構造中に少なくとも1個有する四員環又は五員環の化合物である。

【0010】このような環状化合物としては、例えば一般式

【化1】

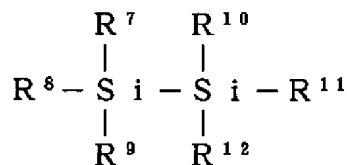


〔式中のXは、 $-\text{CR}^5\text{R}^6-$ 又は $-\text{SiR}^5\text{R}^6-$ (ただし R^5 及び R^6 は水素原子又は炭化水素基であり、それぞれの炭素原子又はケイ素原子に結合している各 R^5 及び R^6 は同一であっても異なってもよく、またこれらの中の2個が連結してそれらが結合している炭素原子又はケイ素原子とともに環状構造を形成していてもよい)であって、2個又は3個のXはたがいにより又は異なってもよく、 R^1 、 R^2 、 R^3 及び R^4 は炭化水素基、 n は2又は3の整数である〕で表わされる化合物を挙げることができる。この具体例を挙げると、例えば1, 1, 2, 2-テトラメチル-1, 2-ジシラシクロブタン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタメチル-1, 2-ジシラシクロブタン、1, 1, 2, 2-テトラメチル-3, 4-ジイソプロピリデン-1, 2-ジシラシクロブタン、1, 2-ジフェニル-1, 2-ジメチル-1, 2-ジシラシクロブタン、1, 1, 2, 2-テトラメチル-1, 2-ジシラシクロペンタン、1, 2-ジフェニル-1, 2-ジメチル-1, 2-ジシラシクロペンタン、1-フェニル-1, 2, 2-トリメチル-1, 2-ジシラシクロペンタン、1, 1, 2, 2-テトラメチル-3, 4-ベンゾ-1, 2-ジシラシクロブテン、1, 2-ジフェニル-1, 2-ジメチル-3, 4-ベンゾ-1, 2-ジシラシクロブテン、1, 2-ジエチル-1, 2-ジメチル-3, 4-ベンゾ-1, 2-ジシラシクロブテン、1, 1, 2, 2-テトラエチル-3, 4-

ベンゾ-1, 2-ジシラシクロブテン、1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 2, 3, 4-テトラフェニルシクロテトラシラン、1, 1, 2, 2, 3, 3, 4, 4-オクタエチルシクロテトラシラン、1, 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-ノナメチル-1-フェニルシクロペンタシランなどがある。

【0011】一方、本発明方法において、(A)成分とともに用いられる(B)成分の鎖状ジシラン類は、ケイ素原子に結合したフッ素原子を少なくとも1個有するものであり、このような鎖状ジシラン類としては、例えば一般式

【化2】



(式中の R^7 、 R^8 、 R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 及び R^{12} の中の少なくとも1個はフッ素原子であり、他は炭化水素基である)で表わされる化合物を挙げることができる。この具体例を挙げると、例えば1-フルオロ-1, 1, 2, 2-ペンタメチルジシラン、1, 2-ジフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 1-ジフルオロ-1, 2, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2-トリフルオロ-1, 2, 2-トリメチルジシラン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 1, 2, 2-ペンタフルオロ-2-メチルジシラン、ヘキサフルオロジシラン、1-フルオロ-2-フェニル-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン、1, 2-ジフルオロ-1, 2-ジフェニル-1, 2-ジメチルジシラン、1, 1, 1-トリフルオロ-2, 2, 2-トリフェニルジシラン、1-フルオロ-1, 1, 2, 2, 2-ペンタエチルジシラン、1, 2-ジフルオロ-1, 2-ジプロピル-1, 2-ジメチルジシラン、1, 2-ジフルオロ-1, 2-ジベンジル-1, 2-ジメチルジシランなどがある。

【0012】本発明においては、この(B)成分の鎖状ジシラン類は、前記(A)成分の環状化合物に対し、等モル以下の割合で用いることが必要であり、通常は該環状化合物1モルに対し、0.001~0.5モル、好ましくは0.01~0.2モルの割合で用いるのが有利である。

【0013】本発明においては、この(B)成分を併用しないと初期の反応が進行せず、目的とする高分子量の重合体を得ることができない。

【0014】本発明においては、触媒として(C)パラジウム錯体又は白金錯体を用いられる。これらの錯体としては、従来公知のものを使用することができるが、反

応系に少なくとも一部が可溶な化合物を用いるのが反応速度的には好ましい。これらの錯体は有機配位子を含むものが特に好適であり、この有機配位子としては、例えばホスフィン、ホスフィナイト、ホスホナイト、ホスファイト、オレフィン、 β -ジケトナト配位子、共役ケトン、ニトリル、アミン、カルボキシラト配位子、一酸化炭素などが挙げられる。

【0015】前記有機配位子としては、例えばトリメチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリ(p-トリル)ホスフィン、トリ(p-アニル)ホスフィン、ジフェニルメチルホスフィン、フェニルジメチルホスフィンなどの鎖状ホスフィン、P-メチルホスホレン、P-メチルホスホール、9-メチル-9-ホスファビシクロ[4, 2, 1]ノナンなどの環状ホスフィン、1, 2-ビス(ジメチルホスフィノ)エタン、1, 2-ビス(ジエチルホスフィノ)エタン、1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、1, 1'-ビス(ジメチルホスフィノ)フェロセン、1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン、 α , α' -ビス(ジメチルホスフィノ)-o-キシレン、1, 2-ビス(ジメチルホスフィノ)ベンゼンなどのビスホスフィン、メチルジメチルホスフィナイト、フェニルジフェニルホスフィナイトなどのホスフィナイト、ジメチルメチルホスホナイト、ジメチルフェニルホスホナイトなどのホスホナイト、トリエチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、1-ホスファ-2, 6, 7-トリオキサ-4-エチルビシクロ[2, 2, 2]オクタンなどのホスファイト、エチレン、プロペン、シクロオクテン、無水マレイン酸、1, 5-ヘキサジエン、1, 5-シクロオクタジエン、1, 3-シクロペンタジエン、2, 5-ノルボルナジエン、1, 3, 5, 7-シクロオクタテトラエンなどのオレフィンやジエン、アセチルアセトナトなどの β -ジケトナト配位子、ジベンジリデンアセトンなどの共役ケトン、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル、エチレンジアミン、2, 2'-ビピリジルなどのアミン、アセトナトなどのカルボキシラト配位子などが挙げられる。

【0016】本発明において、触媒として用いられるパラジウム錯体及び白金錯体の具体例としては、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、テトラキス(ジフェニルメチルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリメチルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリエチルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(フェニルジメチルホスフィン)パラジウム、ジクロロ[1, 2-ビス(ジメチルホスフィノ)エタン]パラジウム、ジクロロ[1, 3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン]パラジウム、ジクロロ[1, 4-ビス(ジ

フェニルホスフィノ)ブタン]パラジウム、ジクロロ[1, 2-ビス(ジエチルホスフィノ)エタン]パラジウム、ジクロロ[1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウム、ビス(ジベンジリデンアセトン)パラジウム、トリス(ジベンジリデンアセトン)二パラジウム、ジクロロ(η -1, 5-シクロオクタジエン)パラジウム、ビス(η -アリル)パラジウム、(η -エチレン)ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム、ジクロロエチレンジアミンパラジウム、酢酸パラジウム、(η -エチレン)ビス(トリフェニルホスフィン)白金、テトラキス(トリフェニルホスフィン)白金、テトラキス(ジフェニルメチルホスフィン)白金、テトラキス(トリエチルホスフィン)白金、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)白金、ジブロモビス(トリエチルホスファイト)白金、ビス(η -1, 5-シクロオクタジエン)白金、ジクロロ(η -1, 5-シクロオクタジエン)白金、ジカルボニルビス(トリブチルホスフィン)白金、カルボナトビス(トリシクロヘキシルホスフィン)白金、ビス(ジベンジリデンアセトン)ビス(トリフェニルホスフィン)白金、トリス(ジベンジリデンアセトン)二白金、ジクロロビス(ベンゾニトリル)白金、ジクロロビス(アセトニトリル)白金などが挙げられる。

【0017】本発明においては、これらの錯体はそれぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよく、また、これらの錯体と共に、該錯体に含まれるものと同一又は異なる配位子を1種以上反応系に添加してもよい。これらの錯体の使用量はいわゆる触媒量でよく、通常(A)成分の環状化合物1モルに対し、0.00001~0.5モルの範囲で選ばれる。また、該錯体と共に配位子を添加する場合、その量は錯体中のパラジウム又は白金原子に対するモル比が1~20の範囲になるように選ぶのが望ましい。

【0018】本発明においては、特に溶媒を用いることなく容易に反応を行うことができるが、必要ならば溶媒中において反応を行ってもよい。この溶媒としては、反応させるべき環状化合物及び鎖状ジシラン類の反応性を考慮して、例えば芳香族炭化水素系、飽和脂肪族又は飽和脂環式炭化水素系及びアルキルエーテル系などの溶媒の中から選ぶのが有利である。

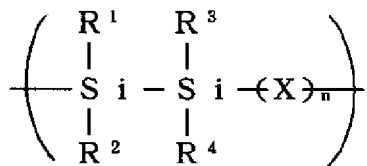
【0019】また、本発明においては、反応は0℃以下でも進行するが、反応速度を高めるために250℃程度の温度まで加熱することができる。反応速度及び副反応の抑制などの点から、好ましい反応温度は、使用する原料の種類などにもよるが、一般には0~200℃の範囲であり、特に50~150℃の範囲が好適である。

【0020】反応終了後の生成物の分離は、通常用いられている公知の手段、例えば蒸留、再結晶、クロマトグラフィーなどの方法を用いて行うことができる。このよ

うにして、主鎖構成元素がケイ素原子又はケイ素原子と炭素原子とから成り、かつ主鎖中にSi-Si結合を有する含ケイ素高分子重合体が効率よく得られる。

【0021】本発明方法により得られる含ケイ素高分子重合体としては、例えば一般式

【化3】



(式中のX, R¹, R², R³, R⁴及びnは前記と同じ意味をもつ)で表わされる循環単位をもち、その重量平均分子量は6×10²~1×10⁶の範囲である。

【0022】

【発明の効果】本発明によると、主鎖構成元素がケイ素原子又はケイ素原子と炭素原子とから成り、かつ主鎖中にSi-Si結合を有する含ケイ素高分子重合体を、効率よく、工業的有利に製造することができる。

【0023】本発明方法で得られた含ケイ素高分子重合体は、フォトレジスト材料やプレセラミックス材料として、あるいは導電性材料用の素材などとして有用である。

【0024】

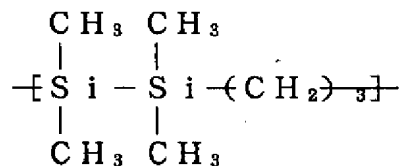
【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0025】実施例1

1, 1, 2, 2-テトラメチル-1, 2-ジシラシクロペンタン 0.5mmol, 1, 2-ジフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシラン 0.05mmol及びジクロロ[1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]パラジウム 0.005mmolの混合物を、窒素下でガラス封管中に仕込み、100℃に15時間加熱した。開封後反応混合物をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、原料の1, 1, 2, 2-テトラメチル-1, 2-ジシラシクロペンタンが80%消費されていることが確認された。ベンゼンを溶出液に用いるフロリジルのカラムクロマトグラフィーにてパラジウム錯体を除去し、さらに揮発成分を減圧下で除去することにより、下式で示される循環単位をもつ無色ゲル状のポリ(テトラメチルジシリレン-トリメチレン)が消費された原料1, 1, 2, 2-テトラメチル-1, 2-ジシラシクロペンタンに対して85%の収率で単離された。得られたポリ(テトラメチルジシリレン-トリメチレン)の分析データを以下に示す。

【0026】

【化4】



【0027】¹H-NMR (CDCl₃) (ppm); δ

1.42-1.27 (m, 2H), 0.7-0.6 (m, 4H), 0.02 (s, 12H)

¹³C-NMR (CDCl₃) (ppm); δ 20.2 (2C), 19.9, -3.8 (4C)

²⁹Si-NMR (CDCl₃) (ppm); δ -18.6

IR (液膜) (cm⁻¹); 1245

GPC分析(ポリスチレン基準); 重量平均分子量3.4×10⁵、分散度3.4

【0028】比較例1

実施例1において、1, 2-ジフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラメチルジシランを用いずに、実施例1と同様に反応を行い、開封後反応混合物をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、原料の1, 1, 2, 2-テトラメチル-1, 2-ジシラシクロペンタンが44%消費され、消費された原料1, 1, 2, 2-テトラメチル-1, 2-ジシラシクロペンタンに対して89%の収率で環状二量体である1, 1, 2, 2, 6, 6, 7, 7-オクタメチル-1, 2, 6, 7-テトラシラデカンが生成していることが確認された。また、この反応混合物のGPC分析(ポリスチレン基準)からはポリ(テトラメチルジシリレン-トリメチレン)が微量(5%以下)しか生成していないことが確認された。

【0029】実施例2

実施例1において、ジクロロ[1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]パラジウムの代わりにジクロロ[1, 4-ビス(ジブチルホスフィノ)ブタン]パラジウムを用いた以外は実施例1と同様に反応を行い、開封後反応混合物をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、原料の1, 1, 2, 2-テトラメチル-1, 2-ジシラシクロペンタンが76%消費されていることが確認された。この反応混合物を実施例1と同様に処理したところ、ポリ(テトラメチルジシリレン-トリメチレン)が消費された原料1, 1, 2, 2-テトラメチル-1, 2-ジシラシクロペンタンに対して90%の収率で得られた。

GPC分析(ポリスチレン基準); 重量平均分子量4.6×10⁵、分散度5.4

【0030】実施例3

実施例1において、ジクロロ[1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]パラジウムの代わりにジクロロ[1, 1'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]パラジウムを用いた以外は、実施例1と同様に反応

を行い、開封後反応混合物をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、原料の1, 1, 2, 2-テトラメチル-1, 2-ジシラシクロペンタンが51%消費されていることが確認された。この反応混合物を実施例1と同様に処理したところ、ポリ(テトラメチルジシリレン-トリメチレン)が消費された原料1, 1, 2, 2-テトラメチル-1, 2-ジシラシクロペンタンに対して50%の収率で得られた。

GPC分析(ポリスチレン基準); 重量平均分子量 5.1×10^5 、分散度1.8. 3

【0031】実施例4

実施例1において、ジクロロ[1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン]パラジウムに代わってジクロロビス(トリメチルホスフィン)パラジウムを用いた以外は、実施例1と同様に反応を行い、開封後反応混合物をガスクロマトグラフィーにより分析した結果、原料の1, 1, 2, 2-テトラメチル-1, 2-ジシラシクロペンタンが65%消費されていることが確認された。この反応混合物を実施例1と同様に処理したところ、ポリ(テトラメチルジシリレン-トリメチレン)が消費された原料1, 1, 2, 2-テトラメチル-1, 2-ジシラシクロペンタンに対して36%の収率で得られた。

GPC分析(ポリスチレン基準); 重量平均分子量 1.7×10^3 、分散度1.7

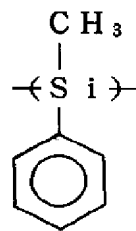
【0032】実施例5

実施例1において、1, 1, 2, 2-テトラメチル-

1, 2-ジシラシクロペンタンの代わりに1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 2, 3, 4-テトラフェニルシクロテトラシランを用い、かつ溶媒としてトルエン0.1mlを用いた以外は、実施例1と同様に反応を行い、反応混合物を ^{29}Si -NMRで分析したところ、27%の原料1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 2, 3, 4-テトラフェニルシクロテトラシランが消費されていることが確認された。この反応混合物を実施例1と同様に処理したところ、下式で示される循環単位をもつポリ(メチルフェニルシリレン)が消費された原料1, 2, 3, 4-テトラメチル-1, 2, 3, 4-テトラフェニルシクロテトラシランに対して81%の収率で得られた。ポリ(メチルフェニルシリレン)の各種分析データは文献記載の値と一致していた。

【0033】

【化5】



【0034】GPC分析(ポリスチレン基準); 重量平均分子量 3.4×10^5 、分散度3.9